

Table 3. Separation of Ce from steels without electrolysis.

Standard solution added	Steel used	Rare-earth metal added (mg)	Rare-earth metal obtained (mg)
a-solution	SUS-7	Ce 1.8	Ce 1.5
a-solution + c-solution	Iron powder No. 8 (a) SUS-7	Ce 3.5+La 2.6 Ce 3.5+La 2.6 Ce 3.5+La 2.6	R ₂ O ₃ 7.2 R ₂ O ₃ 7.2 R ₂ O ₃ 7.4
d-solution	No. 8 (a) No. 8 (a) SUS-7	R ₂ O ₃ 1.6 R ₂ O ₃ 3.2 R ₂ O ₃ 1.6	R ₂ O ₃ 1.5 R ₂ O ₃ 3.0 R ₂ O ₃ 1.5

Table 2, 3 より HF 分離が有効であることが解る。

(5) Knorre 氏法による Ce の定量。

(4) に準じて分離した稀土類金属の酸化物を H₂SO₄ 約 5 ml に溶解, 水で液量を約 50 ml にし, 加熱煮沸後 20%(NH₄)₂S₂O₈ 約 10 ml および 0.5%AgNO₃ 約 1 ml 加え, Ce⁺³→Ce⁺⁴ に酸化する。冷却後 N/100 KMnO₄-N/100 H₂O₂ で滴定し, 次式により Ce 量を求めた結果を Table 4 に示す。

Table 4. Determination of Ce in steels by Knorre's method.

Standard solution added	Steel used	Ce added (mg)	Ce obtained (mg)
a-solution	Iron powder No. 8 (a) No. 8 (a) SUS-7	1.8 1.8 3.6 3.6	1.6 1.6 3.2 3.2
a-solution + c-solution	SUS-7 SUS-7	Ce 3.6+La 2.6 Ce 1.8+La 2.6	3.4 1.4
d-solution	Iron powder No. 8 (a) SUS-7 SUS-7	0.8 1.5 0.8 1.5	0.8 1.4 0.8 1.4

$$Ce(g) = \{N/100 H_2O_2 \text{ の使用量 (ml)} - N/100KMnO_4 \text{ の使用量 (ml)}\} \times 0.001403.$$

酸化物が H₂SO₄ で溶解不十分な場合は KHSO₄ で熔融する。KHSO₄ の量は定量値に影響しない。

Table 4 より鋼中の Ce 定量に Knorre 氏法が適用出来ることが解る。

しかし計算式から解るように, この方法での定量出来る Ce 量は 1 mg が限度で, 3g の試料の場合 0.05% 迄しか定量出来ない。

III. 結 言

(1) 鋼より稀土類金属を分離するには, 弗化物とし

て分離する方法が優れている。

(2) 弗化物分離後得られる酸化物を H₂SO₄ に溶解することによつて, Knorre 氏法が適用出来, 鋼中の Ce 定量を行った。

(3) Knorre 氏法では微量の Ce は定量困難なので, 微量の場合については第 2 報で報告する。

文 献

- 1) Knorre; Ber. 32 (1900), p. 1924.
- 2) W. Westood & A. Mayer; Analyst, 73 (1948), p. 275.
- 3) 加藤虎雄: 標準分析法 p. 633.
- 4) E. B. Sandell; Colorimetric Determination of Traces of Metals, p. 251, p. 504.

(25) 鉄鋼中のセリウムの定量法 (II)

(水酸化物分離, 酢酸アミル抽出, Oxine による比色)

Determination of Cerium in Steels (II)

(Separation of hydroxide, extraction of aluminium acetate and colorimetry by use of oxine)

W. Sekimoto, et alius.

日本鉄板, 徳山工場

工〇関本和郎・松本博人・小田一磨

I. 緒 言

第 1 報にて約 1 mg 以上の Ce 定量法を報告したが, さらに微量の鋼中 Ce を定量する方法として, 筆者は,

i) HF で分離後, 稀土類金属の水酸化沈澱 pH の差を利用して, Ce を分離する。

ii) 分離後の Ce を精製し, 酢酸アミル抽出オキシンによる比色法で定量する。

を用いて定量したので報告する。

II. 実 験

[1] Misch metal より Ce の分離。

Misch Metal の成分は Ce, La, Nd, Pr 等だが, これらの硫酸塩が水酸化物として沈澱する pH は, Ce⁺⁴ だけ 2.4~2.6^{1), 2)} で他の 6.5~7.0^{1), 2)} とは異なるから分離出来る。

Misch metal はさらに Sm, Fe, Al, Mg, Si 等を含むが, Nd, Pr, Sm は La に比べ少量でかつ適当な試薬が入手困難なので, この実験では Ce と La の分離だけを検討した。

(1) 使用した標準液。

(i) $Ce_2(SO_4)_3$ 溶液. a-液.

Ce 含量 529 γ/ml , 7 γ/ml のもの.

(ii) $Ce(SO_4)_2$ 溶液. b-液.

Ce 含量 448 γ/ml , 7 γ/ml のもの.

(iii) $La_2(SO_4)_3$ 溶液. c-液.

La 含量 278 γ/ml , 6 γ/ml のもの.

(iv) Misch metal 溶液. d-液.

Ce として 225 γ/ml , 5 γ/ml を含む硫酸々性液.

(2) NH_4OH による Ce と La 混合液から Ce の分離.

(i) Ce と La が 1 mg 以上の場合.

標準液 a, b, c に 1/50 N NH_4OH を滴下し沈澱をしらべると, b は沈澱開始 2.4, 終了 5.8, a, c は開始がそれぞれ pH 7.0, 7.6 であった.

a, c 液を混合し, $Ce^{+3} \rightarrow Ce^{+4}$ に酸化後 NH_4OH で pH を調整し, Ce と La との分離 pH を求めた所 5.6 ~ 5.8 で Ce 94% 以上の収率を得た.

(ii) Ce と La が微量の場合.

b 液の低含量を用い Ce^{+4} の沈澱完了する pH を求めた所, 6.5 位で完了する. これでは Misch metal 中の Nd 等が共沈する恐れがあるので NH_4OH は用いらぬ.

(3) の場合も同様であるが, 水酸化物として沈澱する Ce は試薬中の不純物を含んでいるので HF で精製する.

定量は [I] の比色法で行った.

(3) $(NH_2)_2CO-CH_3COOH$ を用いて微量の Ce と La の混合液から Ce の分離.

NH_4OH が用いられぬので, $(NH_2)_2CO-CH_3COOH$ 溶液を加熱すると $(NH_2)_2CO \rightarrow NH_3 + CO_2$ となり, 時間と共に液の pH が上昇することを利用して Ce の分離を検討した.

a 液を用い, $Ce^{+3} \rightarrow Ce^{+4}$ に酸化後, $(NH_2)_2CO-CH_3COOH$ を加え加熱して pH を調整し, Ce の沈澱生成をしらべると, 約 pH 5.9 で Ce が完全に沈澱するので, NH_4OH と比べ Nd 等の共沈の恐れが少い.

a, c 液を混合し上述と同様に pH を調整して Ce と La の分離の状況をしらべた結果を Table 1 に示す.

pH 5.6 ~ 5.8 で標準に近い吸光度がえられる.

(4) $(NH_2)_2CO-CH_3COOH$ による Misch metal 中の Ce の分離.

d 液を HF 処理して稀土類金属を分離し, (3) に準じて Ce を分離した結果を Table 2 に示す.

pH 5.6 ~ 6.0 で分離すれば標準に近い吸光度がえられ, Misch metal 中の Ce がほぼ分離出来ることが解

Table 1. Separation of Ce in $Ce_2(SO_4)_3$ and $La_2(SO_4)_3$ solution using $(NH_2)_2CO-CH_3COOH$.

Ce & La added (γ)	pH in case of filtering $Ce(OH)_4$	Extinction obtained (-log T)
Ce 35 + La 30	5.4	0.180
	5.6	0.195
	5.8	0.200
	5.0	0.200
Ce 70 + La 30	5.6	0.300
	5.8	0.305
	6.0	0.320

Notes: Standard extinction of 35 γ , 70 γ Ce
35 γ Ce: 0.195, 70 γ Ce: 0.305.

Table 2. Separation of Ce in Misch metal solution using $(NH_2)_2CO-CH_3COOH$.

Ce added (γ)	pH in case of filtering $Ce(OH)_4$	Extinction obtained (-log T)
50	5.6	0.215
	5.8	0.230
	6.0	0.225
	6.2	0.250
	6.4	0.280
100	5.4	0.325
	5.6	0.365
	5.8	0.410
	6.0	0.415
	6.2	0.440

Notes: Standard extinction of 50 γ , 100 γ Ce.
50 γ : 0.235, 100 γ : 0.420.

る.

[I] Ce の Oxine 法による比色.

Ce の比色定量に種々方法^{3), 4), 5)}があるが, 酒石酸アンモニア溶液, 酢酸アミル抽出, Oxine による比色法⁶⁾が Ce^{+4} も Ce^{+3} と同じ着色を示すことを実験したので用いた.

(1) 使用標準液および試薬.

(i) 標準液. [I] の標準液の低含量を用う.

(ii) 酢酸アミル. 市販特級酢酸アミルを K_2CO_3 で脱水後, 138 ~ 140°C の溜分を用いた.

(iii) 他の試薬. すべて市販特級を用う.

(2) 着色条件の検討.

(i) 最大吸収波長.

a, b 液を 10% 酒石酸 2 ml, 2 N NH_4OH で pH 10.3 とし, acetone 1 ml, 4% Oxine, 酢酸アミル 10 ml を正確に加え, 約 3 mn よく振り, 酢酸アミル層に Ce オキシン塩を完全に抽出, 水溶液層と分離後無水

Na₂SO₄ 0.5 g 加へ脱水し、10mm の槽で各波長での吸光度を求めた結果、Ce⁺³、Ce⁺⁴ とも 430 mμ で最大吸収を示し、吸収カーブも同一であった。

(ii) 酢酸アミルに Ce を抽出するに適した水溶液 pH.

(i) での NH₄OH 量を変化し、それぞれの pH での吸光度を 430 mμ で測定した結果を Fig. 1 に示す。液が多量になると酢酸アミルへの抽出が困難になるので、2, 4, 8 N の NH₄OH を用い、NH₄OH の添加量を、15 ml 以下とした。

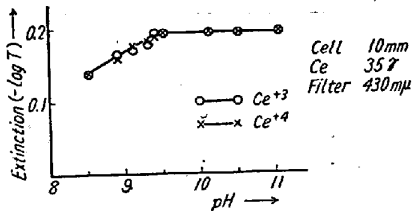


Fig. 1. Extinction change of cerous and ceric oxinates due to pH change.

(i) と同様に Ce⁺³、Ce⁺⁴ のカーブは一致するので両者とも同一着色を示すこと、pH 9.5 以上で完全抽出することが解る。

(iii) 適当な酢酸アミルの Oxine%.

pH を 10.0 位にして求めた所 4% の濃度であれば、100 γ 迄定量出来ることが解った。4% 以下では不十分である。

(iv) 酒石酸およびアセトンの適量.

10% 酒石酸を 0.5~3 ml 迄変化したが、吸光度に影響しなかつた。しかし添加量を 2 ml に一定とした。

Aceton は 2.0 ml を越えると、吸光度を減少する傾向にあるので 1 ml と定めた。

(v) 着色後比色するに適当な時間.

1.5 h 迄一定の値を示すので、10~15 mn 後比色した。以上の定めた比色条件で、鋼中の Ce を比色する。

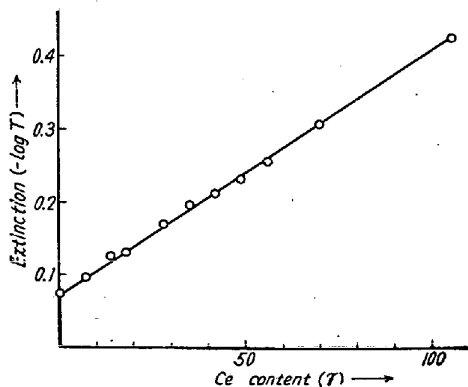


Fig. 2. Standard curve.

[II] 検量線の作成.

[I] で検量線 (これを [1] の Ce 分離に用いた) はえられるが、鋼中の Ce 定量には次の操作で検量線を作った。

純鉄粉 0.2 g に a 液を加え、HF 分離後酸化物を H₂SO₄ に溶解、[I] で定めた比色条件で吸光度を測定し検量線を求めた。Fig. 2 に示す。

[IV]. 鋼に Mirch Metal 標準液を加えた場合の Ce の定量

Ce 含量の解った実際の試料で検討するのが本当であるが、無いので、鋼に a, b, d 液を加え検討した。

鋼 0.2 g に標準液を加え、第 1 報および [1] の (3) に準じて Ce を分離し、比色した結果を Table 3 に示す。

Table 3. Colorimetric determination of Ce in steels by oxine method.

Standard solution used	Ce & La added (γ)	Steel used	pH in case of filtering Ce(OH) ₄	Ce obtained (γ)
a-solution	Ce 7	No. 8 (a)		12
	Ce 18	No. 8 (a)		22
	Ce 35	No. 8 (a)		38
	Ce 35	SUS-7		38
	Ce 70	SUS-7		64
a-solution + c-solution	Ce 70+La 30	Iron powder	5.9	65
	Ce 70+La 30	No. 8 (a)	6.0	76
	Ce 70+La 30	SUS-7	6.0	73
	Ce 35+La 30	No. 8 (a)	5.8	38
	Ce 35+La 30	SUS-7	5.8	42
d-solution	Ce 50	Iron powder	5.8	44
	Ce 50	No. 8 (a)	5.8	48
	Ce 50	SUS-7	6.0	44
	Ce 100	No. 8 (a)	5.9	93
	Ce 100	SUS-7	5.9	96

使用した鋼は第 1 報と同じである。

定量値が少しばらついているが、此の程度なら分析法として用いることが出来る。しかし Ce 量 20 γ 以下では高値を与えるので用いられぬ。

III. 結 言

(1) 鋼中の Ce は、稀土類金属を分離後、Ce(OH)₄ の沈澱 pH が他と相違することを利用して分離出来る。

(2) Ce 量が微量の場合は、(NH₂)₂CO-CH₃COOH で pH を調整する方法が、分離に有効である。

(3) 分離した微量 Ce を精製すると、酢酸アミル抽出 oxine 比色法が適用出来、これで鋼中の微量 Ce を定量した。

文 献

- 1) 萩原善次: 工業化学雑誌, Vol. 56 (1953) No. 4

- p. 217.
- 2) J. A. C, Bowles & Partridge: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.; Vol. 9 (1934) p. 124.
- 3) E. B. Sandell: Colorimetric Determination of Traces of Metals p. 251.
- 4) W. Westood & A. Mayer: Analyst 73 (1948) p. 275.
- 5) 萩原善次: 工業化学雑誌, Vol. 57 (1954) No. 1 p. 26.
- 6) 三角省三: 日本化学雑誌, Vol. 174 (1953) No. 2 p. 67.

(26) 出鋼塊時の熔鋼流の状況について (II)

Hydrodynamics of Molten Steel at Teeming or Tapping (II)

Y. Koike, et alii.

富士製鉄, 釜石製鉄所

○小池与作・武藤陽道・大久保惣三郎

I. 緒 言

前報においては水銀を使用してストッパーを装備しない場合、すなわちストッパー全開時のノズルよりの流出状況におよぼすノズルの長さおよび形状の影響を調査した。

これ等の実験の範囲では入口側にテーパーを有し出口側に平行直線部分の短い特殊ノズルが優れた流出性能をもっていることが分つた。

本研究は主として次の各項について実施したものである。

- 1) テーパーノズルまたは短いノズルのストッパー微開時の流出状況。
- 2) 使用中のノズルの浸蝕による変形が流出状況におよぼす影響。
- 3) 実用耐火物にて特殊ノズルおよび普通ノズルを試作し 4t 取鍋より熔鉄を流出した場合の両者の比較。

II. 実験方法

(i) 水銀流出実験

ストッパーの微少の開度を正確に加減するために Fig. 1 の装置を使用した。D は Pitch 1.7mm の正確なねじでハンドル Ha により操作される。容器 L 内の液面はコルクの浮き、B に取りつけた指針とスケール C により測定される。

ノズル N より流出した水銀流は水を満した容器 M に

落下する。水銀流に乱れがあれば空気の巻き込みが起る

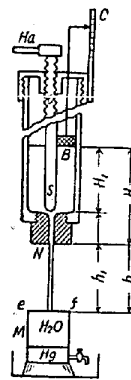


Fig. 1:

ので、これにより乱流となる境界を判定した。最初ストッパー S を閉鎖した状態より徐々に開度を増して流出試験を行う。ノズルより落下する流れは ef 面において初めははげしく空気を巻き込むが、次第に巻き込みを減少して遂には層流となり空気の巻き込みがなくなる。この滴下流より層流に変わる最少のストッパー開度を求めた。

次に悪影響を予想される使用中のノズル孔の変形については出口側孔径が

浸蝕等により増大する場合と入口側孔径がストッパー等により変形縮小する場合とが考えられるのでこれ等の場合につき実験した。

(ii) 熔鉄流出実験

Fig. 2 に示すノズルは (1) に示す普通ノズルに比して入口側にテーパーをつけたことおよびノズル孔の平行直線部を出来るだけ短くしたものである。

またノズル耐火物は熔鉄流出による浸蝕変形を防止するため高 Al₂O₃ 製のものを使用

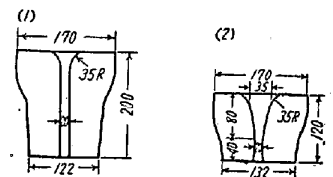


Fig. 2.

した。これ等のノズルを 4t 取鍋に装備し熔鉄の流出試験を行つた。流出し始めてより流出終了まで 10s~30s おきに露出時間 1/1000s, 絞り f 5.6, フィルター PO 1 にて熔鉄流の状況を逐次撮影した。

III. 実験結果

(1) ノズルの長さの影響

各ノズルの仕上面の程度、流入側の微少の曲率等の影響による誤差をなくするため最初に長さ 100mm, 径 10mm 流入側半径 5mm のノズルを作り、これにつき測定した後逐次流出側を切断して長さ 85mm, 70mm, 55mm, 40mm, 30mm のノズルにつき測定を行つた。ノズルのストッパー開度が小さい時は Fig. 1 の受器 M には盛んに空気を巻き込むが、ストッパー開度が増すにつれて層流となり、空気の巻き込みがなくなる。head H=200mm の場合ストッパーの上昇 1.7mm, 3.4mm, 10mm の場合の流れの状況を露出時間 1/1000秒にて撮影したものを写真 1, 2, 3 に示した。(略)

すなわちストッパー開度の小さい場合の空気の巻き込みは流れが滴下に近い状態となるためであり、傘状に開く等の原因によるものでないことが分る。ノズル番号